

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-29972

(43)公開日 平成8年(1996)2月2日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 0 2			
C 0 8 F 2/48	MDH			
G 0 3 F 7/027	5 0 2			
7/028				
7/033				

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

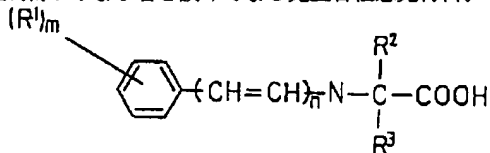
(21)出願番号	特願平6-158813	(71)出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22)出願日	平成6年(1994)7月11日	(72)発明者	橋野 正 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72)発明者	今橋 ▲聡▼ 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

## (54)【発明の名称】 光重合性感光材料

## (57)【要約】 (修正有)

【目的】 光重合性組成物の保存安定性を向上させる。

【構成】 支持体上に、少なくともホスホン酸基又は、及びホスフィン酸基を側鎖に有する高分子重合体層を設け、さらに少なくとも(a)一種の常温で非ガス状のエチレン性不飽和化合物(b)一般式化1で示されるフェニルグリシン誘導体(c)光開始剤を含有する光重合性組成物からなる層を設けてなる光重合性感光材料。



$$0 \leq m \leq 5$$

式中R<sup>1</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>のアルキル基、C<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>のアルケニル基、C<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>のアルコキシ基等、C<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>のモノカルボン酸およびエステルおよびアミド、フェニル基、C<sub>2</sub>～C<sub>5</sub>のア

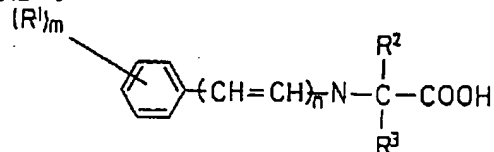
ルカノイル基等、より選ばれ、ベンゼン環と縮合多環化合物を形成してもよい。nは0または1であり。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は同じかまたは異なる基であり、水素または、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>のアルキル基から選ばれるものである。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上に、少なくともホスホン酸基又は、及びホスフィン酸基を側鎖に有する高分子重合体層を設け、さらに少なくとも(a)一種の常温で非ガス状のエチレン性不飽和化合物(b)下記一般式1で示されるフェニルグリシン誘導体(c)光開始剤を含有する光重合性組成物からなる層を設けてなる光重合性感光材料。

## 【化1】



$$0 \leq m \leq 5$$

式中R<sup>1</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>のアルキル基、C<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>のアルケニル基、C<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>のアルコキシ基、シアノ基、アルキルチオ基、フェノキシ基、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>のモノカルボン酸およびエステルおよびアミド、フェニル基、C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>のアルカノイル基、アンモニウム塩、ピリジニウム基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルフォニル基、スルファモル基より選ばれ、ベンゼン環と縮合多環化合物を形成してもよいnは0または1でありR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は同じかまたは異なる基であり、水素または、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>のアルキル基から選ばれるものである。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は光重合性層を有する感光材料に関するものであり、特に貯蔵安定性に優れた、高感度な光重合性材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】光重合性感光材料は、印刷版、レジスト材料、ホログラム感材などとして広く使用されている。しかし、貯蔵安定性は低い事が知られている。特に高温又は高温多湿下での保存安定性に問題があった。その対策として、重合禁止剤や金属キレート剤等の添加が知られている。また、特公平4-21184に開示されている、保護層への鉍酸又は低分子有機酸の添加、特開昭60-262153、特開平1-201652に開示されている光重合性層への酸の添加が知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら前記の方法ではフェニルグリシン誘導体を含有する光重合性組成物では不十分であり貯蔵安定性に優れた特に高温、又高温多湿下に長時間保存しても性能の劣化しない光重合性感光材料が求められる。

## 【0004】

2

【課題が解決するための手段】本発明は以上の課題を解決すべく、つまりフェニルグリシン誘導体を含有する光重合性感光材料の貯蔵安定性を向上させる目的で、鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、支持体上に、少なくともホスホン酸基又は、及びホスフィン酸基を側鎖に有する高分子重合体層を設け、さらに少なくとも(a)一種の常温で非ガス状のエチレン性不飽和化合物(b)一般式1で示されるフェニルグリシン誘導体(c)光開始剤を含有する光重合性組成物からなる層を設けてなる光重合性感光材料である。本発明で用いるホスホン酸基およびホスフィン酸基を側鎖に有する高分子重合体としては例としてビニルホスホン酸、ビニルホスフィン酸、(p-スチリルメチル)フェニルホスフィン酸などの単独重合体、共重合体および他のビニルモノマーとの共重合体が挙げられる。このうち、ポリビニルホスホン酸が特に好ましい。上記のホスホン酸基、又はおよびホスフィン酸基を側鎖に有する高分子重合体は単独、又は2以上の組み合わせで使用することができる。処理方法としては、処理液濃度0.01~30重量%の範囲、液温10~90℃の範囲、処理時間5~300秒の範囲で浸漬処理すれば適当である。このようにして得られた支持体上に少なくとも(a)一種の常温で非ガス状のエチレン性不飽和化合物(b)一般式1で示されるフェニルグリシン誘導体(c)光開始剤を含有する光重合性組成物からなる層を設けてなる光重合性感光材料を含有する光重合性組成物が設けられる。

【0005】本発明に用いられるエチレン性不飽和化合物としては遊離ラジカルで開始される連鎖成長付加反応に適した単量体であればどのようなものでも良い。好ましい例としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどが挙げられる。本発明で用いられるフェニルグリシン誘導体の具体例としては、N-フェニルグリシン、N-(3-クロロフェニル)グリシン、N-(2,4-ジクロロフェニル)グリシン、N-(2-ニトロフェニル)グリシン、N-(4-アセチルフェニル)グリシン、N-(4-ニトロフェニル)グリシン、N-(4-シアノフェニル)グリシン、N-(4-クロロフェニル)グリシン、N-(2-メチルフェニル)グリシン、N-(2-メトキシフェニル)グリシン、N-(2,4-ジメトキシフェニル)グリシン、N-メチル-N-フェニルグリシン、N-(3-シアノフェニル)グリシン、N-(4-カルバモイルフェニル)グリシン、N-(4-スルファモイルフェニル)グリシン、などがあげられる。

【0006】本発明に用いられる光開始剤としては、特に限定するものではないが、α-カルボニル化合物、ア

シロインエーテル、芳香族アシロイン化合物、多核キノン、ヘキサアリアルビスイミダゾール、トリハロメチル-S-トリアジン、アクリジン、フェナジン、また、トリフェニルスルホニウム塩やジアリアルヨードニウム塩などのオニウム塩、チタノセン、鉄アレン錯体などが含まれる。

【0007】本発明に増感剤を配合することもできる。特に限定するものではないが好ましくはシアニン、カルボシアニン、メロシアニン、芳香族カルボニル、スチリル、アクリジン、チアジン、オキサジン、クマリン、多環芳香族炭化水素、ポリアリアルアミン、ピリリウム、チアピリリウム、キサンテンよりなる群より選択される少なくとも1種の色素である。本発明組成物中には好ましくは熱可塑性高分子量有機重合体結合剤を存在させてもよい。重合体結合剤のタイプとしては(1)テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、アジピン酸およびヘキサヒドロテレフタル酸に基づくコポリエステル、

(2) ポリアミド、(3) ビニリデンクロリド共重合体、(4) エチレン/ビニルアセテート共重合体、(5) セルロースエーテル、(6) ポリエチレン、(7) 合成ゴム、(8) セルロースエステル、(9) ポリビニルアセテート/アクリレートおよびポリビニルアセテート/メタクリレート共重合体を含むポリビニルエステル、(10) ポリアクリレートおよびポリ $\alpha$ -アルキルアクリレートエステル例えばポリメチルアクリレートおよびポリエチルメタクリレート、(11) 4,000 ~ 4,000,000 の重量平均分子量を有する高分子量エチレンオキシド重合体(ポリエチレングリコール)、(12) ポリ塩化ビニルおよびその共重合体、(13) ポリビニルアセー

ール、(14) ポリホルムアルデヒド、(15) ポリウレタン、(16) ポリカーボネートおよび(17) ポリスチレンが挙げられる。

【0008】本発明組成物において、特に好ましい重合体結合剤としては、未露光重合性コーティングが例えばアルカリ性溶液である主として水性の溶液には可溶性であるが、活性線放射の露光後は比較的それに不溶性となるような重合体結合剤が好ましい。典型的にはこれらの要求を満足させる重合体はカルボキシル化重合体、例えば遊離カルボン酸基含有ビニル付加重合体である。メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体などがある。また側鎖にカルボキシル基を有するセルロースや、水酸基を側鎖に含有する重合体に環状酸無水物を付加させた物などがある。

【0009】更に、その他に光重合性組成物を製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合禁止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合禁止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、ジ-tert-

チルカテコール、ベンゾキノン、2-メルカプトベンズイミダゾール、N-ニトロフェニルヒドロキシアミン第一セリウムなどが挙げられる。熱重合禁止剤の添加量は、全組成物に対して、0.01~5重量%が好ましい。また必要に応じて、不活性添加物、例えば非重合性可塑性剤、染料、顔料および充填剤などは光重合性を著しく阻害しない程度に配合してもよい。

【0010】なお本発明光重合性組成物は広範囲な種類の基材上にコーティングすることができる。ここで「基材」とはすべての天然または合成支持体、好ましくは可撓性または剛性のフィルムまたはシートの形で存在し得るものを意味している。例えば素材は金属シートまたは箔、合成有機樹脂のシートまたはフィルム、セルロース紙、ファイバーボードその他またはこれらの物質の2種またはそれ以上のものの複合体でありうる。特定の素材としてはアルミナプラストアルミニウム、アノード処理アルミニウム、アルミプラストポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、静電放電処理ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリビニルアルコールをコーティングした紙、交叉結合ポリエステルコーティング紙、ナイロン、ガラス、セルロースアセテートフィルムその他が挙げられる。特定の素材は一般に関連する適用目的により決定される。例えば印刷回路が製造される場合には、素材はファイバーボード上に銅をコーティングしたプレートでありうる。平版印刷プレートの製造においては、素材はアノード処理アルミニウムでありうる。

【0011】本発明において、光重合性組成物の厚みは0.1~250 $\mu$ mであり、好ましくは0.5~50 $\mu$ mである。望ましい厚みは用途により決められる。基板に設けられた光重合性組成物の層の上には、空気中の酸素による重合抑制作用を防止するために、ポリビニルアルコールなどのような酸素遮断性に優れたポリマーよりなる保護層を設けるか、ポリエチレンテレフタレートフィルムなどのカバーフィルムをラミネートしてもよい。

【0012】露光に使用される光源としてはカーボンアークランプ、高圧、中圧、低圧の各水銀燈、キセノンランプ、メタルハライドランプ、アルゴンイオンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー、ヘリウムネオンレーザーなどのレーザー、蛍光灯、タンクステン灯、及び太陽光などが使用できる。

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、ここに部および%は重量基準である。

#### 実施例1

ブラシ研磨した厚さ0.24mmのアルミニウム板を5%水酸化ナトリウムに30℃1分浸漬した後、水洗後硝酸で中和洗浄し、水洗した。これを10%硫酸中で電流密度 3A/dm<sup>2</sup>で3g/m<sup>2</sup>厚さになるように陽極酸化処理した。その後、35℃0.1%ポリビニルホスホン酸水溶液に1分間浸漬後、水洗い乾燥してアルミ基板を得た。次に下記

組成の感光層塗工液を塗布し、熱風乾燥機にて 100℃ 1 分間乾燥し、厚さ 2.0 g/m<sup>2</sup> の塗膜を得た。 \*

(感光層塗工液組成)

ポリ(メタクリル酸メチル/ メタクリル酸)	52部
85/15モル比 分子量 8万	
テトラエチレングリコール	
ジアクリレート	40部
2,2'-(0-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビスイミダゾール	5部
ミヒラーケトン	3部
N-フェニルグリシン	6部
メタノール	200部
酢酸エチル	80部
クロロホルム	120部

【0014】次に下記組成の保護層塗工液を塗布し、熱風乾燥機にて 100℃ 1 分間乾燥し、1 g/m<sup>2</sup> の厚さの保護層を設けて試験片を得た。 \*

(保護層塗工液組成)

ポリビニルアルコール (完全ケン化、重合度 500)	100部
ノニオン系界面活性剤 (ノイゲンEA150 第一工業製薬)	1部
水	900部

試験片は、40℃80%RHの条件に、10日間放置した後、超高圧水銀灯(オーク社製明室プリンター)で画像露光し、ネガ型PS版用現像液(富士写真フィルム、DN-3C)1:1希釈液(30℃)に20秒間浸漬し、水洗して未硬化部分を除去した後、風乾して平版印刷版を得た。こうして得られた平版印刷版をリョウビ製印刷機3200MCDを用い、市販黒インキで上質紙に1万部印刷したところ、地汚れがなく印刷できた。

【0015】実施例2~4

実施例1においてポリビニルホスホン酸のかわりに第1表に示すホスホン酸基又はおよびホスフィン酸基を側鎖★

★に有する高分子重合体を用い、以下実施例1と同じ操作を繰り返して印刷版の地汚れを評価した。印刷版は次の3段階で評価した。

○:良好 △:一部地汚れ発生 ×:地汚れ発生

【0016】比較例1

実施例1において35℃0.1%ポリビニル水溶液の代わりに70℃2%3号水ガラスを用い、以下実施例1と同じ操作を繰り返して印刷の地汚れを評価した。実施例1~4比較例1の結果を表1に示す。

【0017】

【表1】

		印刷結果
実施例1	ポリビニルホスホン酸	○
2	ポリビニルホスフィン酸	○
3	ポリ(P-スチリルメチル) フェニルホスホン酸	○
4	ポリ(ビニルホスホン酸/メタクリル酸) モル比90/10	○
比較例1	3号水ガラス	×

【0018】実施例5~9

☆塗工液を塗布し、熱風乾燥して、厚さ1.8 g/m<sup>2</sup> の塗膜  
実施例1に記載したアルミ基板の上にて下記組成の感光層☆50を得た。

7	8
(感光層塗工液組成物)	
ポリ(メタクリル酸メチル/メタクリル酸/メタクリル酸n-ヘキシル)	52部
モル比 65/15/20	
テトラエチレングリコールジメタクリレート	40部
( $\gamma^5$ -シクロペタジエニル)( $\gamma^6$ -トリス)鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート	5部
7-ジエチルアミノ-3(2-ベンゾイミダゾリル)-ケマリ	3部
フェニルグリシン誘導体	6部
メチルエチルケトン	150部
ジメチルホルムアミド	150部

【0019】次に実施例1と同じ保護層塗工液を塗布し、熱風乾燥機にて100℃1分間乾燥し、1.2g/m<sup>2</sup>の厚さの保護層を設けて試験片を得た。得られた試験片を40℃80%RHの条件下に10日間放置した後、アルゴンイオンレーザー(50mW、ビーム径25 $\mu$ )で画像状に走査露光した。そして実施例1に用いた現像液で30℃にて23秒浸漬し、水洗して未硬化部分を除去をして風乾し、平版印刷版を得た。そして実施例1と同様に印刷試験を行\*

10\* ったところ地汚れがなく良好に印刷することができた。

【0020】比較例2~4

実施例5、7、8におけるポリビニルホスホン酸の代わりに70℃2%3号水ガラスを用い、以下同じ操作を繰り返して印刷の地汚れを評価した。結果を表2に示す。

【0021】

【表2】

	フェニルグリシン誘導体	印刷結果
実施例5	N-フェニルグリシン	○
6	N-(3-クロロフェニル)グリシン	○
7	N-(3-シアノフェニル)グリシン	○
8	N-(4-クロロフェニル)グリシン	○
9	N-メチル-N-フェニルグリシン	○
比較例2	N-フェニルグリシン	×
3	N-(3-シアノフェニル)グリシン	△
4	N-(4-クロロフェニル)グリシン	×
実施例10	ポリビニルホスフィン酸	○
11	ポリ(P-スチリルメチル) フェニルホスホン酸	○
12	ポリ(ビニルホスホン酸/メタクリル酸) モル比90/10	○
比較例5	3号水ガラス	×

【0022】

【発明の効果】本発明の光重合性感光材料は、貯蔵安定性にすぐれ長期的保存した後も、現像性が低下せず、平※

※版印刷版の場合には非画像部に汚れが発生せず良好な印刷物を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H05K 3/00

識別記号

庁内整理番号

F

FI

技術表示箇所